



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 384 313
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 90103019.7

㉓ Int. Cl. 5: C07D 215/52, C07D 405/04,
C07D 491/056, B41M 5/136,
//(C07D491/056,317:00,215:00)

㉒ Anmeldetag: 16.02.90

㉔ Priorität: 22.02.89 DE 3905339

D-6700 Ludwigshafen(DE)

㉕ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.08.90 Patentblatt 90/35

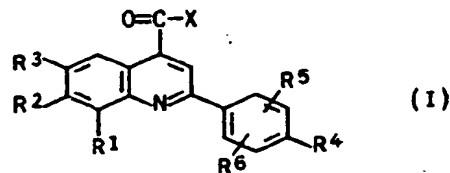
㉖ Erfinder: Raulfs, Friedrich-Wilhelm, Dr.
Torwiesenstrasse 1
D-6800 Mannheim 1(DE)
Erfinder: Mayer, Udo, Dr.
Max-Sievogt-Strasse 27
D-6710 Frankenthal(DE)

㉗ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

㉘ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38

㉙ Chinolin-4-carbonsäurederivate und deren Verwendung.

㉚ Es werden Chinolin-4-carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I



in der einer der Reste

R¹, R² und R³ für Wasserstoff, die beiden anderen unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, lineares und verzweigtes C₁-C₅ Alkyl, Hydroxy, C₁-C₁₀ Alkoxy, das im Alkyl durch 1 oder 2 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder für



EP 0 384 313 A1

stehen, wobei

R⁷ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und

R⁸ C₁-C₄ Alkanoyl, Benzoyl, p-Chlorbenzoyl, C₁-C₆ Alkyl, Benzyl oder p-Chlorbenzyl ist, oder

R¹ und R² zusammen einen ankondensierten Benzolring,

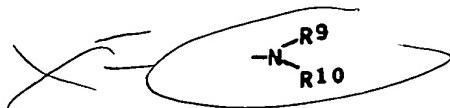
R² und R³ zusammen gegebenenfalls durch C₁- bis C₄-Alkyl substituierte Methylendioxy oder Ethylenedioxy,

R⁴ Hydroxy, C₁-C₁₀ Alkoxy, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder gegebenenfalls durch Chlor substituiertes Phenyl-C₁-C₂-alkoxy,

R⁵ Hydroxy oder C₁-C₁₀ Alkoxy, wobei orthoständiges R⁴ und R⁵ zusammen auch Methylendioxy oder 1,2-Ethylenedioxy sein können,

R⁶ Wasserstoff, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Fluor oder C₁-C₄ Alkyl und

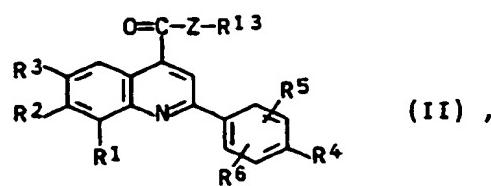
X C₁-C₂₀ Alkoxy, Benzyloxy, p-Chlorbenzyloxy, Phenylethyoxy, Cyclopentoxy oder Cyclohexoxy oder



bedeuten, wobei

R⁹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und

R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₂₀ Alkyl, gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Chlor, Methoxy oder Methyl substituiertes Phenyl oder ein Rest der Formel



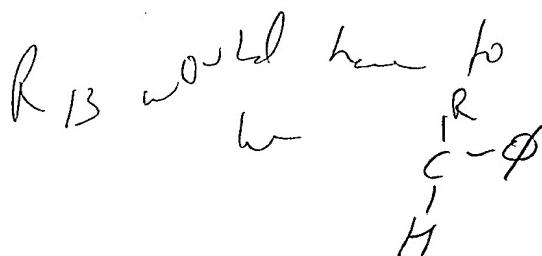
sind, in dem

R¹ bis R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben und

Z Sauerstoff oder >N-R⁹ und

R¹³ lineares oder verzweigtes C₂-C₁₀-Alkylen, das durch bis zu 4 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder 1,2-, 1,3- oder 1,4-Xylylen bedeuten.

Die Verbindungen I sind Farbbildner für druck- und thermoempfindliche Aufzeichnungsmaterialien.



Chinolin-4-carbonsäurederivate und deren Verwendung

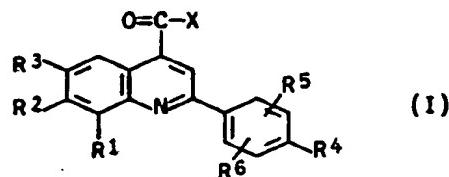
Aus dem Stand der Technik sind Aufzeichnungsmaterialien mit Farbbildnern, die gelbe bis orange Färbungen liefern, bekannt. So werden in der DE-OS 2 227 597 Pyridinverbindungen beschrieben, die auf mit Elektronenacceptoren beschichtetem Papier gelbe bis orange Färbungen geben. Aus den EP-A-109 930 und EP-A-159 295 sind Bischinazolinverbindungen bekannt, die als Farbbildner für druck- oder wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien geeignet sind. Weiterhin sind aus der EP-A-256 180 und GB-A-2136823 Farbbildner auf Basis Dihydroxystyrylchinolin bekannt.

Die Farbbildner des Standes der Technik haben den Nachteil, daß sie sowohl im neutralen als auch im protonierten Zustand nur eine geringe Lichtechntheit haben.

Aufgabe der vorliegenden Anmeldung war es, hinsichtlich der Lichtechntheit verbesserte Farbbildner bereitzustellen, die gelbe bis orange Färbungen liefern.

Diese Aufgabe wird mit Hilfe der erfundungsgemäßen Chinolin-4-carbonsäurederivate gelöst.

Die Erfindung betrifft Chinolincarbonsäurederivate der Formel I



20

in der einer der Reste

R¹, R² und R³ für Wasserstoff, die beiden anderen unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, lineares und verzweigtes C₁-C₅ Alkyl, Hydroxy, C₁-C₁₀ Alkoxy, das im Alkyl durch 1 oder 2 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder für



30

stehen, wobei

R⁷ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und

R⁸ C₁-C₄ Alkanoyl, Benzoyl, p-Chlorbenzoyl, C₁-C₆ Alkyl, Benzyl oder p-Chlorbenzyl ist, oder

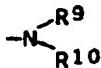
R¹ und R² zusammen einen ankondensierten Benzolring,

35 R² und R³ zusammen gegebenenfalls durch C₁- bis C₄-Alkyl substituierte Methylendioxy oder Ethylendioxy, R⁴ Hydroxy, C₁-C₁₀ Alkoxy, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder gegebenenfalls durch Chlor substituiertes Phenyl-C₁-C₂-alkoxy,

R⁵ Hydroxy oder C₁-C₁₀ Alkoxy, wobei orthoständiges R⁴ und R⁵ zusammen auch Methylendioxy oder 1,2-Ethylendioxy sein können,

40 R⁶ Wasserstoff, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Fluor oder C₁-C₄ Alkyl und

X C₁-C₂₀ Alkoxy, Benzyloxy, p-Chlorbenzyloxy, Phenylethoxy, Cyclopentoxy oder Cyclohexoxy oder

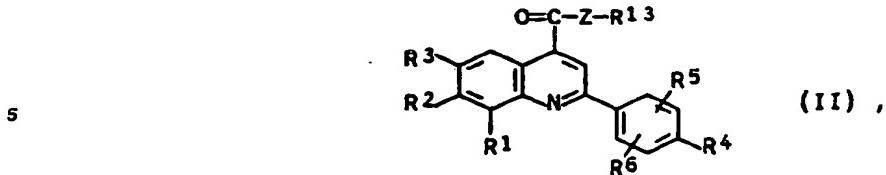


45

bedeuten, wobei

R⁹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und

50 R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₂₀ Alkyl, gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Chlor, Methoxy oder Methyl substituiertes Phenyl oder ein Rest der Formel



sind, in dem

- 10 R¹ bis R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben und
Z Sauerstoff oder >N-R⁹ und
R¹³ lineares oder verzweigtes C₂-C₁₀-Alkylen, das durch bis zu 4 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann,
oder 1,2-, 1,3- oder 1,4-Xylylen bedeuten.

15 Die Chinolin-4-carbonsäurederivate der Erfindung geben mit Elektronenacceptoren, wie sie in gewöhnlichen CF-Schichten verwendet werden, intensive gelbe bis orange Färbungen, die im Vergleich zu Färbungen, die mit den in EP-A-109 930, GB-A-2 136 823 und DE-OS-22 27 597 beschriebenen Farbbildnern erhalten werden, in der Lichtheit überlegen sind.

Neben Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom und Hydroxy sind für R¹, R² und R³ zu nennen:

- 20 a) lineares oder verzweigtes C₁-C₅ Alkyl, z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.
Butyl, Pentyl und Isoamyl;
b) C₁-C₁₀ Alkoxy, das im Alkyl durch 1 oder 2 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, tert. Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, 2-Ethylhexoxy und 2-(Ethoxy)ethoxy;
c) ein Rest der Formel

25



- 30 z.B. Acetylarnino, Propionylarnino, Benzoylarnino, Acetylmethylnino, N,N-Dimethylnino, N,N-Diethylarnino, N-Methyl-N-butylarnino, oder N-Ethyl-N-hexylarnino. Einer der Reste R¹, R², R³ muß Wasserstoff sein.
R¹ und R² können auch zusammen für einen ankondensierten Benzolring stehen.

Vorzugsweise stehen R¹ und R³ für Wasserstoff und R² für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy.

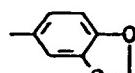
- 35 Ferner sind für R² und R³ zusammen gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Methylen- oder Ethylenloxy bevorzugt.

Neben Hydroxy steht R⁴ für C₁-C₁₀ Alkoxy, das durch 1, 2, 3 oder 4 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder für gegebenenfalls durch Chlor substituiertes Phenyl-C₁-C₂-alkoxy. Im einzelnen sind z.B. zu nennen: Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, tert. Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, 2-Ethylhexoxy, Octyloxy, Decyloxy, 2-(Ethoxy)ethoxy, 2-(Propoxy)ethoxy und 2-(Ethoxy-2-ethoxyethylenoxy); Benzyloxy, p-Chlorbenzyloxy und Phenylethoxy.

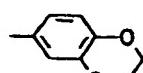
R⁵ steht außer für Hydroxy für C₁-C₁₀-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, tert. Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, 2-Ethylhexoxy und Octyloxy.

Für R⁶ sind neben den bestimmt genannten, z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl und Isobutyl zu nennen.

- 45 Ist R⁴ zusammen mit R⁵ eine Methylenloxy- oder 1,2-Ethylenloxy-Gruppe, sind die Reste



und

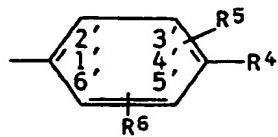


50

hervorzuheben.

Beispiele bevorzugter Kombinationen, die Substituenten R⁴, R⁵ und R⁶ enthalten, sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

55



5

Tabelle 1

10

15

20

25

30

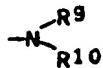
	R ⁴	R ⁵	R ⁶
	-OCH ₃	2'-OCH ₃	H
	-OCH ₃	3'-OCH ₃	H
	-OCH ₃	3'-OCH ₃	5'-OCH ₃
	-OC ₂ H ₅	2'-OC ₂ H ₅	H
	-OH	3'-OCH ₃	H
	-OH	3'-OCH ₃	5'-Cl
	-OCH ₃	5'-OCH ₃	2'-CH ₃
	-OCH ₃	5'-OCH ₃	2'-C ₂ H ₅
	-OCH ₃	3'-OCH ₃	2'-OCH ₃
	-OCH ₃	2'-OH	-OCH ₃
	-OCH ₃	3'-OCH ₃	5'-CH(CH ₃) ₂
	-OCH ₃	2'-OCH ₃	5'-OCH ₃
	-OC ₂ H ₅	3'-OCH ₃	H
	-OC ₃ H ₇	3'-OCH ₃	H
	-OC ₄ H ₉	3'-OCH ₃	H
	-OC ₄ H ₉	2'-OC ₄ H ₉	H

40

Besonders bevorzugt sind Farbbildner I, bei denen R⁵ in 2'- oder 3'-Stellung steht und R⁶ Wasserstoff ist.

Neben den bestimmt genannten Resten steht

X für C₁-C₂₀-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec. Butoxy, tert. Butoxy, Pentoxy, Isoamyloxy, tert. Amyloxy, Neopentyloxy, Hexyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Dodecyloxy, Cetyloxy und Octadecyloxy oder für einen Rest der Formel



45

R⁹ steht für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl. Für R¹⁰ sind neben Wasserstoff zu nennen:
 i) C₁-C₂₀-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec. Butyl, tert. Butyl, Hexyl, 2-Ethylhexyl, Octyl und Dodecyl;

ii) gegebenenfalls substituiertes Phenyl wie Phenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Methylphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl und

iii) ein Rest der Formel II.

Ist X ein Rest der Formel II, so kann Z Sauerstoff oder >N-R⁹ sein. Als Brückenglied R¹³ kommen neben den bestimmt genannten Resten lineares oder verzweigtes C₂-C₁₀-Alkylen in Betracht, das durch bis

zu 4 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann. Im einzelnen sind z.B. zu nennen:
 -(CH₂)₃-CH₂-CH-CH₃, -(CH₂)₄-CH₃-CH-CH₂-CH₃, -(CH₂)₅-CH₂-CH-CH₂-CH₃, -(CH₂)₂-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-CH₃, -(CH₂)₆-CH₃-CH(CH₂)₃-CH₂-CH₃, -(CH₂)₂-C(CH₃)₂-CH₂-CH₃, -(CH₂)₂-C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)(C₃H₇)-CH₂-CH₃, -(CH₂)₈-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-CH₃, -(CH₂)₂-C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)(C₄H₉)-CH₂-CH₃, -(CH₂)₂-C(CH₃)₂-CH₂-CH(CH₃)-(CH₂)₂-CH₃, -(C₄H₇)₂-CH₂-CH₃, -(C₂H₄-O)₃-C₂H₄-CH₂-CH₃ und C₃H₆-O-C₂H₄-O-C₃H₆.

Die erfindungsgemäßen Chinolinverbindungen (I) sind farblose bis schwach gelbliche Verbindungen, deren Lösungen in inerten organischen Lösungsmitteln wie partiell hydrierten Di- oder Terphenyl, Alkylbenzole, Alkylnaphthalinen, alkylierte Dibenzylbenzolen, Paraffinöl oder Mineralöl in Kontakt mit Elektronenacceptoren, wie Carbon-, Sulfon- oder Mineralsäuren, Kaolin, Bentonit, aktivierten sauren Ton, Aluminiumsili-

kat, Attapulkit oder sauer reagierenden organischen Polymeren, beispielsweise Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Phenolen oder Phenolsulfonsäuren, gelbe bis orange Färbungen liefern. Wegen dieser Eigenschaften können diese Verbindungen in Mikrokapseln eingeschlossen werden. Bei Druck tritt im Kontakt mit Elektronenacceptoren an der Druckstelle Farbbildung ein.

5 Geeignete Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln sind z.B. aus der US-A-2 800 457, US-A-2 800 458, DE-A-21 19 933 und EP-A-26 914 bekannt. Die erfundungsgemäßen Verbindungen können auch nach dem in der US-A-3 103 404 beschriebenen Verfahren in Wachs- oder Öl-Wachsmischungen fein verteilt werden. Damit beschichtetes Papier gibt auf Druck den Farbstoff frei und auf einem vorderseitig mit Elektronenacceptoren beschichtetem Papier tritt die Farbbildung ein.

10 Ebenso können die Chinolin-4-carbonsäurederivate z.B. nach DE-A-2 228 581 oder DE-A-21 10 854 als Farbbildner in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien oder z.B. in Kopiersystemen der GB-A-2 029 591 oder GB-A-2 162 652 verwendet werden.

Die Lichtechniktheit der entwickelten Färbungen ist bei den Chinolin-4-carbonsäureverbindungen (I) besser als die, der mit den Verbindungen des oben angegebenen Standes der Technik erhaltenen Färbungen.

15 Chinolin-4-carbonsäuren, die zur Synthese von Verbindungen der Formel I benötigt werden, können nach der Methode von W. Pfitzinger (J. Prakt. Chem. 38, 582 (1888)) hergestellt werden, nach der ein Isatin der allgemeinen Formel (III)



25 z.B. in starker alkoholischer Alkalilauge, vorzugsweise Kaliumhydroxyd in Ethanol, mit einem Acetophenon der Formel (IV)



umgesetzt wird. Diese Reaktion kann z.B. auch durch Phasentransferkatalyse, analog Dyes and Pigments 8 (1987), Seiten 281-290 durchgeführt werden.

35 Die erhaltenen Chinolin-4-carbonsäuren werden anschließend nach bekannten Methoden zu (I) verestert oder amidiert.

Eine weitere Methode zur Herstellung von Chinolin-4-carbonsäuren ist in Chem. Ber. 20, S. 277 (1887) beschrieben. Danach wird ein Anilin der Formel (V)



45 und ein Aldehyd der Formel VI

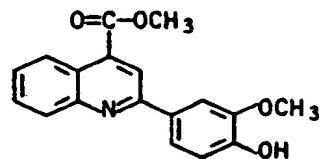


mit Brenztraubensäure in einem C1-C5-Alkanol, vorzugsweise in Methanol oder Ethanol bei Rückflußtemperatur umgesetzt. Die entstandenen Chinolincarbonsäuren werden anschließend nach bekannten Methoden zu (I) verestert oder amidiert.

55 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

5



10

Zu 75,5 g Vanillin und 46 g Anilin wurden in 500 ml Ethanol zwischen 0 bis 5 °C 44 g Brenztraubensäure getropft. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde noch weitere 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur schieden sich 42,2 g 2-(4'-Hydroxy-3'-methoxyphenyl)-chinolin-4-carbonsäure ab.

15 14,7 g dieser Carbonsäure wurden in 64 g Methanol aufgenommen. Bei Rückflußtemperatur wurde während 1 1/2 Stunden Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach dem Abkühlen wurde mit konzentrierter Ammoniaklösung ein pH-Wert von 8,5 eingestellt, die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Es wurden 9,8 g 2-(4'-Hydroxy-3'-methoxyphenyl)-chinolin-4-carbonsäuremethylester mit einem Schmelzpunkt von 144 °C erhalten. In Toluol hat die Verbindung ein λ_{\max} bei 363 nm und in 2 %iger salzsaurer Methanolösung ein λ_{\max} bei 420 nm.

20 Analog Beispiel 1 wurden die in der folgenden Tabelle angegebenen Verbindungen hergestellt.

25

30

35

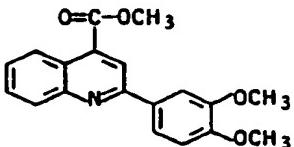
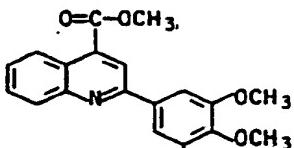
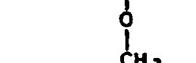
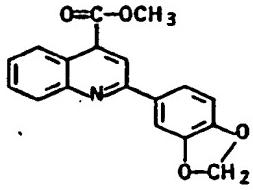
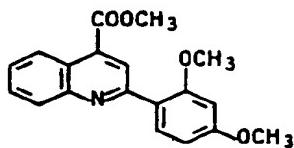
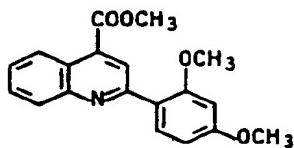
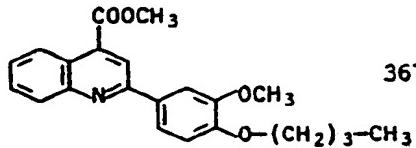
40

45

50

55

Tabelle 1

	Beispiel Nr.	Verbindung	λ_{\max} neutral	[nm] sauer	Schmelzpunkt [°C]
10	2		366	412	105 - 109
15	3		359	392	93 - 96
20					
25	4		363	408	133 - 136
30					
35	5		356	408	126 - 128
40	6		367	416	115,5
45					

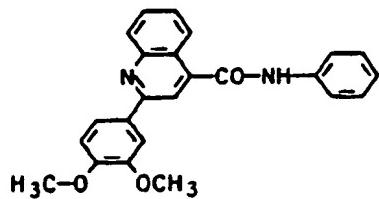
Beispiel 7

Zu 82,5 g Veratrumaldehyd und 46 g Anilin in 500 ml Ethanol wurden unter Eiskühlung 44 g Brenztraubensäure getropft. Danach wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 48,7 g 2-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-chinolin-4-carbonsäure isoliert.

55

Beispiel 8

5



- 10 7,72 g. der nach Beispiel 7 hergestellten 2-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-chinolin-4-carbonsäure, wurden bei Raumtemperatur in 40 g Thionylchlorid eingetragen. Es wurde solange gerührt bis sich eine dunkelrote Lösung gebildet hatte. Danach wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum bei 40 °C Badtemperatur abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde bei 25 bis 30 °C in 60 g Anilin eingetragen und kurz auf 80 °C erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit 250 ml Methanol verdünnt, die Kristalle abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 8,72 g 2-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-chinolin-4-carbonsäureanilid, Schmelzpunkt: 235 bis 237 °C, λ_{\max} in Toluol 354 nm und in 2 %iger methanolischer Salzsäure 398 nm.
- 15 16 Analog Beispiel 8 wurden die Verbindungen der Beispiele 9 bis 12 hergestellt. Wobei im Fall der Beispiele 11 und 12 die entsprechenden Alkohole verwendet wurden. In diesem Falle wurde nach Beendigung der Veresterung das Gemisch mit konzentrierter Ammoniaklösung leicht alkalisch gestellt.

- 20 21

30

35

40

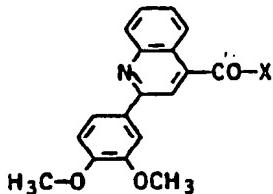
45

50

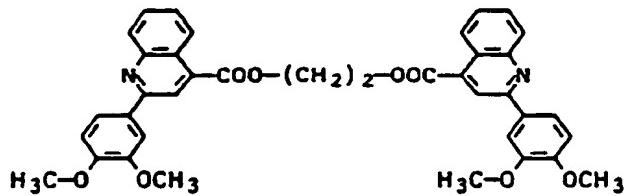
55

Beispiel 13

25



Beispiel Nr.	X	λ_{\max} neutral	[nm] sauer	Schmelzpunkt [°C]
				180, 5
9	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	350	398	145 - 147
10	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	351	398	103 - 106
11	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2-$	366	412	84 - 86
12	$-\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	365	411	

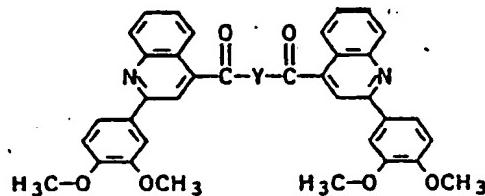


10 15,44 g der 2-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-chinolincarbonsäure aus Beispiel 7 wurden in 80 g Thionylchlorid gegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Überschüssige Thionylchlorid im Vakuum bei 40 °C Badtemperatur abdestilliert. Die Hälfte des Säurechlorids wurde portionsweise in 40 g Ethylenglykol eingetragen. Es wurde 1 Stunde auf 70 °C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 200 ml Wasser gegeben und die Suspension mit Ammoniakwasser leicht alkalisch gestellt. Der entstandene Ester wurde mit Toluol extrahiert. Die abgetrennte organische Phase wurde durch Abdestillieren des Toluol-Wasser-Azeotrops getrocknet. Zu der getrockneten organischen Phase wurden 4 g Pyridin und die andere Hälfte des Säurechlorids hinzugefügt und das Gemisch 1 Stunde auf 75 °C erwärmt. Das entstandene Salz des Diesters wurde abgesaugt, mit Toluol gewaschen und getrocknet. Das Salz wurde in verdünnte Ammoniaklösung eingetragen und gerührt. Nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen wurden 8,8 g Bis(2-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-chinolin-4-carbonsäure)-glykolester erhalten. Schmp. 182 bis 184 °C, λ_{\max} in Toluol 368 nm; λ_{\max} in 2 %iger methanolischer Salzsäure: 416 nm.

15

20

Die Verbindungen der Beispiele 14 bis 21 wurden analog Beispiel 13 hergestellt.



30

35

40

45

50

55

Beispiel Nr.	Y	λ_{\max} neutral	[nm]	Schmelzpunkt [°C]
			sauer	
14	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}-$	366	413	150
15	$-\text{O}-\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-$	368	417	141
16	$-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}-$	367	414	151 - 156
17	$-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}-$	368	416	
18	$-(\text{O}(\text{CH}_2)_2)_4\text{O}-$	366	413	105 - 109
19	$-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}(\text{CH}_2)_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{O}-$	366	413	166 - 171
20	$-\text{N}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{CH}_2}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{CH}_2}}-\text{N}-$	354	399	220 - 223
21	$-\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}-$	355	400	191 - 196

Die als Ausgangsverbindung benötigten 2-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-chinolin-4-carbonsäuren wurden analog Beispiel 7 hergestellt. Die Ethylester wurden aus den Säurechloriden hergestellt. Hierzu wurde die jeweilige Säure mit überschüssigem Thionylchlorid umgesetzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand unter Kühlung tropfenweise mit Ethanol versetzt. Die Hydrochloride der jeweiligen Chinolin-4-carbonsäureethylester wurden mit konzentrierter Ammoniaklösung leicht alkalisch gestellt und die 2-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-chinolin-4-carbonsäureethylester isoliert.

40

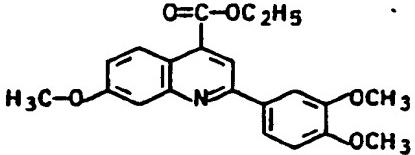
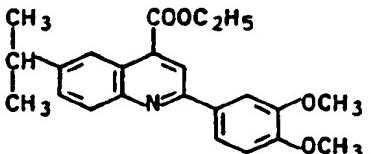
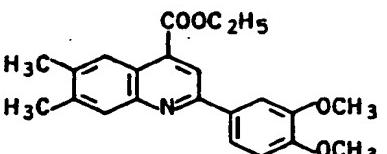
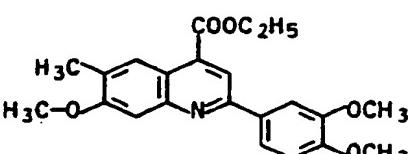
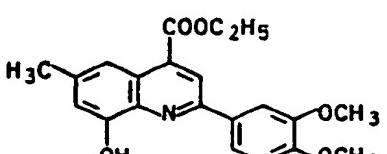
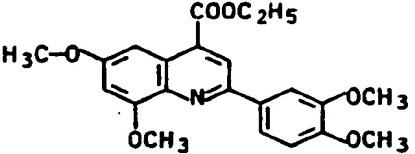
45

50

55

EP 0 384 313 A1

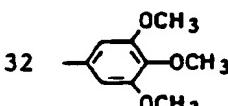
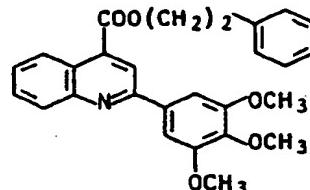
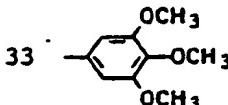
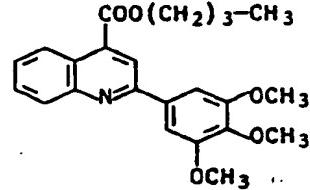
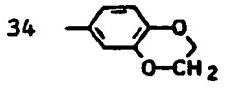
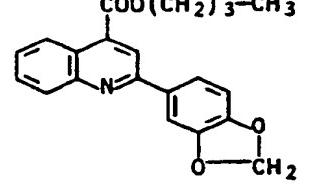
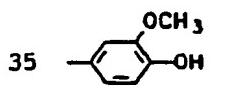
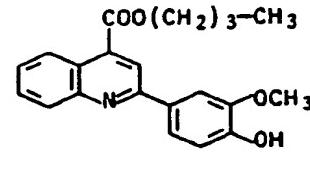
Beispiel Nr.	Chinolin-4- carbonsäureester	λ_{\max} neutral	[nm]	sauer	Schmelzpunkt [°C]
5					
22		383	425		105
10					
15		384	427		106 - 110
20					
24		364	405		128 - 131
25					
30					
35		368	404		88
40					
46					
50					
55					

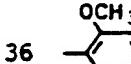
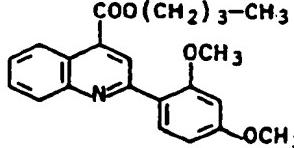
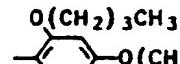
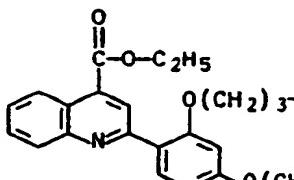
Beispiel Nr.	Chinolin-4- carbonsäureester	λ_{max} neutral	[nm]	Schmelzpunkt [°C]	
5					
10	26		371	419	114
15	27		369	412	101
20	28		368	410	110 - 112
25	29		371	417	136 - 138
30	30		361	407	144 - 150
35	31		391	420	127 - 129
40					
45					

55 Anilin wurde mit den Aldehyden ACHO in Ethanol gelöst und in der in Beispiel 7 angegebenen Weise zu den entsprechenden Chinolin-4-carbonsäuren umgesetzt. Die Veresterung erfolgte in den in der Tabelle angegebenen Alkoholen H-X bei 80 °C unter Einleiten von Chlorwasserstoffgas. Nach der Neutralisation mit konzentrierter Ammoniaklösung und der üblichen Aufarbeitung wurden die in den der folgenden Tabelle

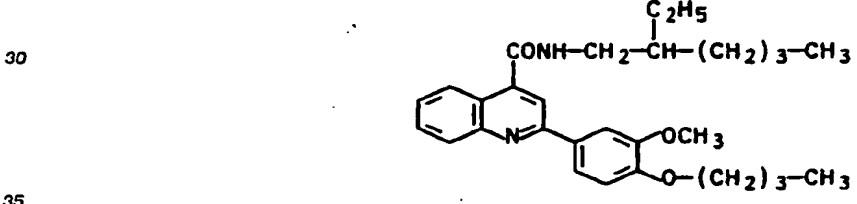
EP 0 384 313 A1

angegebenen Chinolin-4-carbonäureestern erhalten. Die Bedeutung von A und H-X ist in der Tabelle angegeben.

5	Beisp. Nr.	A	Chinolin-4- carbonsäure- ester	neutral sauer	Schmelzpunkt [°C]
10	32			359 393	98 - 101
15	33			358 393	84 - 86
20	34			362 407	75
25	35			363 418	84
30					
35					
40					
45					
50					
55					

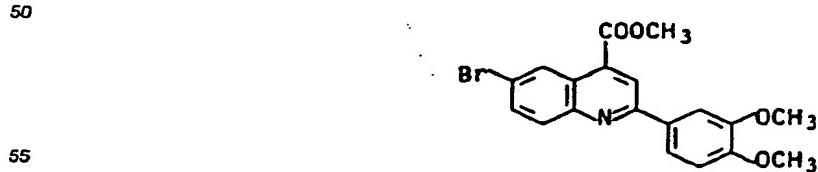
Beisp. Nr.	A	H-X	Chinolin-4- carbonsäure- ester	λ_{\max} [nm]	Schmelzpunkt [°C]
5					neutral sauer
36		Butanol		356 407	45
10					
15					
37		Ethanol		359 413	67
20					

Beispiel 38



10,5 g 2-(4'-Butoxy-3'-methoxyphenyl)-chinolin-4-carbonsäure (hergestellt analog Beispiel 7) wurde in 50 g Thionylchlorid aufgelöst und das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das Überschüssige Thionylchlorid wurde unter Vakuum abdestilliert und der verbleibende Rückstand in 50 g 40 Ethylhexylamin unter Eiswasserkühlung eingetragen. Es wurde 1 Stunde bei 25 °C und eine weitere halbe Stunde bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit 200 ml Methanol verdünnt und das ausgefallene Produkt mit Methanol und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Es wurden 6,5 g 2-(4'-Butoxy-3'-methoxyphenyl)-chinolin-4-carbonsäure-(2'-ethyl)-hexylamid erhalten. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 118 °C und absorbieren in Toluol bei λ_{\max} 352 nm. In 2 %iger methanolischer 45 Salzsäure absorbiert die Verbindung bei 403 nm.

Beispiel 39

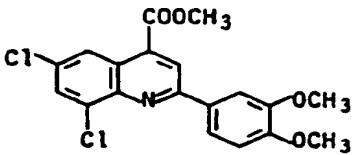
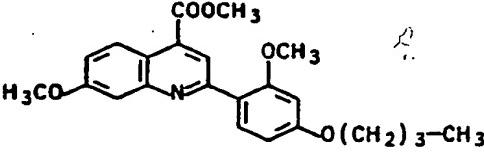
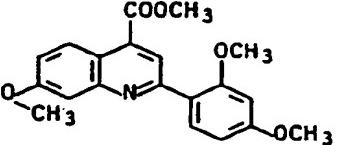


7,68 g 5-Bromisatin, 5,41 g 3,4-Dimethoxyacetophenon, 2 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat und 45

EP 0 384 313 A1

g 33 %ige Kalilauge wurden 10 Stunden unter Rückfluß gerührt. Das ausgefallene Kalisalz wurde abfiltriert, in Wasser suspendiert und mit 10 %iger Salzsäure auf pH 4,5 gestellt. Ausbeute: 9,22 g 6-Brom-2(3',4'-dimethoxyphenyl)-chinolin-4-carbonsäure. Die Veresterung erfolgte wie in Beispiel 1. Es wurden 6,8 g 6-Brom-2(3',4'-dimethoxyphenyl)-chinolin-4-carbonsäuremethylester erhalten. Die Substanz schmilzt bei 154 °C und absorbiert in Toluol bei λ_{\max} 377 nm. In 2 %iger methanolischer Salzsäure absorbiert sie bei λ_{\max} 425 nm.

Analog Beispiel 39 wurden die in der folgenden Tabelle angegebenen Chinolin-4-carbonsäuremethylester hergestellt.

10	Beispiel Nr.	Chinolin-4-carbonsäuremethylester	λ_{\max}	[nm]
15	40		385	435
20	41		366	421
25	42		363	419
30				
35				

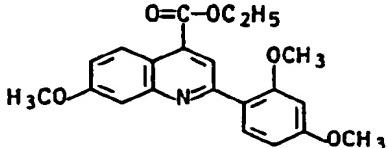
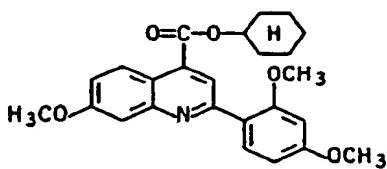
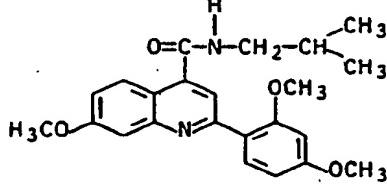
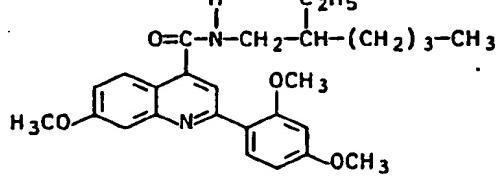
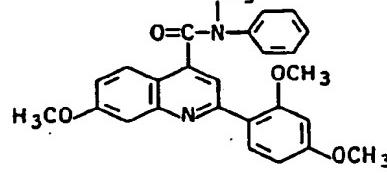
Die 7-Methoxy-2(2',4'-dimethoxyphenyl)-chinolin-4-carbonsäure wurde analog Beispiel 7 hergestellt. Die Säure wurde, so wie es für die Beispiele 32 bis 37 angegeben ist, mit den entsprechenden Alkoholen verestert. Die Amidierungen erfolgten nach Beispiel 38.

40

45

50

55

Beispiel Nr.	Verbindung	Schmelzpunkt [°C]
5 43		97 - 98
10 44		83 - 84
15 45		129 - 130
20 46		104,5 - 105,5
25 47		185 - 186
30 48		
35 49		
40 50		
45 51		
50 52		
55		

Analog zu Beispiel 7 können auch die Verbindungen der Beispiele 48 - 52...

Beispiel Nr.	Verbindung	λ_{max} neutral	[nm] sauer	
5				
10	48		373	433
15	49		369	424
20	50		373	433
25				
30	51		370	432
35	52		371	434
40				
45	Beispiel 53			
50				

55 11.4 g (0,03 mol) der analog Beispiel 7 hergestellten 2-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-6-methyl-7-acetamino-chinolin-4-carbonsäure wurde bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre in eine Lösung von 3,8 g (0,03 mol) Oxalylchlorid in 60 ml Toluol eingetragen und unter Eisswasserkühlung mit 6,1 g (0,06 mol) Triethylamin in 30 ml Toluol versetzt. Nach 1,5 Std. bei 65-70 °C wurden 3,86 g (0,03 mol) und nach weiteren 3 Std. 2 g (0,02 mol) Oxalylchlorid hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 2,5

EP 0 384 313 A1

Std. auf 75-80 °C erhitzt, abgekühlt und mit 30 g Methanol und 10,1 g (0,01 mol) Triethylamin versetzt. Die Aufarbeitung des ausgefallenen Feststoffs erfolgte nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur durch Absaugen, Waschen mit Methanol und Wasser und Umkristallisation aus Toluol. Ausbeute: 6,8 g (57 %), Schmelzpunkt: 234-236 °C.

5 Wie in Beispiel 53 beschrieben, werden die Chinolincarbonsäureester der Beispiele 54 und 55 hergestellt.

Beispiel Nr.	Chinolin-Derivat	Schmelzpunkt [°C]
10		
15 54		255-258
20 55		248-249
25		

Beispiel 56

30 Der Farbbildner des Beispiels 2 wird 0,5 %ig in einem disopropylierten Naphthalin gelöst und mit einem 6 µm Rakel auf ein CF-Papier der Fa. Wiggins Teape aufgetragen. Es entwickelt sich ein gelber Farnton. Nach einstündigem Belichten im Suntest-Gerät der Fa. Hanau wird der ΔE-Wert gemäß CIELAB-System ermittelt. Ebenso wird mit den Farbbildnern des Standes der Technik verfahren.

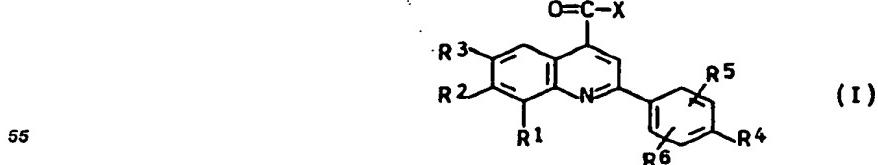
35	ΔE
Farbbildner des Beispiels 2	3
Farbbildner aus EP-A-109930 Beispiel 2	50
Farbbildner aus GB-A-2136823 Beispiel 14	14
Farbbildner aus DE-OS-2227597 Beispiel 2	40

45

Ansprüche

1. Chinolin-4-carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I

50



in der einer der Reste

R¹, R² und R³ für Wasserstoff, die beiden anderen unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, lineares und verzweigtes C₁-C₅ Alkyl, Hydroxy, C₁-C₁₀ Alkoxy, das im Alkyl durch 1 oder 2 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder für

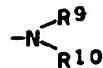
5



stehen, wobei

- 10 R⁷ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und
 R⁸ C₁-C₄ Alkanoyl, Benzoyl, p-Chlorbenzoyl, C₁-C₆ Alkyl, Benzyl oder p-Chlorbenzyl ist, oder
 R¹ und R² zusammen einen ankondensierten Benzolring,
 R² und R³ zusammen gegebenenfalls durch C₁- bis C₄-Alkyl substituierte Methylendioxy oder Ethylenedioxy,
 R⁴ Hydroxy, C₁-C₁₀ Alkoxy, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder gegebenenfalls durch Chlor substituiertes Phenyl-C₁-C₂-alkoxy,
 15 R⁵ Hydroxy oder C₁-C₁₀ Alkoxy, wobei orthoständiges R⁴ und R⁵ zusammen auch Methylendioxy oder 1,2-Ethylenedioxy sein können,
 R⁶ Wasserstoff, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Fluor oder C₁-C₄ Alkyl und
 X C₁-C₂₀ Alkoxy, Benzyloxy, p-Chlorbenzyloxy, Phenylethoxy, Cyclopentoxo oder Cyclohexoxy oder

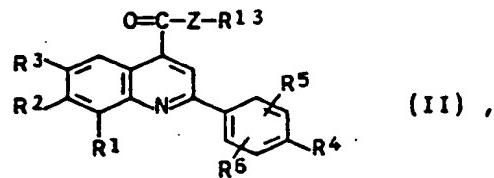
20



25 bedeuten, wobei

- R⁹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und
 R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₂₀ Alkyl, gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Chlor, Methoxy oder Methyl substituiertes Phenyl oder ein Rest der Formel

30



35

sind, in dem

R¹ bis R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben und

Z Sauerstoff oder >N-R⁹ und

R¹³ lineares oder verzweigtes C₂-C₁₀-Alkylen, das durch bis zu 4 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder 1,2-, 1,3- oder 1,4-Xylylen bedeuten.

2. Chinolin-4-carbonsäurederivate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß einer der Reste

R¹, R² und R³ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, lineares oder verzweigtes C₁-C₅ Alkyl, Hydroxy oder C₁-C₁₀ Alkoxy, das im Alkyl durch 1 bis 2 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, ist und die restlichen Reste für Wasserstoff stehen.

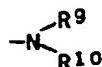
3. Chinolin-4-carbonsäurederivate gemäß Anspruch 1, bei denen

R¹ Wasserstoff und

R² und R³ gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Methylen- oder Ethylenedioxy sind.

4. Chinolin-4-carbonsäurederivate gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß X für C₁-C₂₀ Alkoxy, Benzyloxy, Phenylethoxy, Cyclopentoxo oder Cyclohexoxy oder für

55



steht, worin

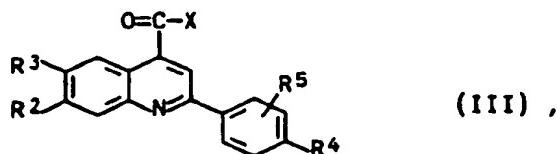
R⁹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und

R¹⁰ C₁-C₂₀ Alkyl oder gegebenenfalls ein oder zweifach durch Chlor, Methoxy und/oder Methyl substituiertes Phenyl bedeutet.

5. Chinolin-4-carbonsäurederivate gemäß Anspr. 1, gekennzeichnet durch die Formel

5

10

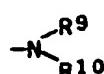


(III),

in der

R², R³, R⁴ und R⁵ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

15 X für C₁-C₂₀ Alkoxy oder für



20

steht, worin

R⁹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und

R¹⁰ C₁-C₁₀ Alkyl oder Phenyl ist.

6. Chinolin-4-carbonsäurederivate gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß R² Wasserstoff
25 oder C₁-C₅ Alkoxy ist.

7. Verwendung der Chinolin-4-carbonsäurederivate gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Farbbildner in
druck- und thermoempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien.

30

35

40

45

60

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 3019

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSEFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
A,D	EP-A-0 256 180 (YAMADA CHEMICAL CO. LTD.) * Seite 16, Anspruch 1, Seite 17, Anspruch 11 * ---	1,7	C 07 D 215/52 C 07 D 405/04 C 07 D 491/056 B 41 M 5/136// (C 07 D 491/056 C 07 D 317:00 C 07 D 215:00)
A,D	EP-A-0 159 295 (CIBA-GEIGY) * Seite 27, Anspruch 1, Seite 33, Anspruch 18 * ---	1,7	
A	DE-C- 244 788 (CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN IN BERLIN) * gesamtes Dokument * ---	1	
A	EP-A-0 133 244 (E.I. DU PONT DE NEMOURS & CO.) * Seite 62, Anspruch 28 * -----	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. CL.5)			
C 07 D 215/00 C 07 D 405/00 C 07 D 491/00 B 41 M 5/00			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchort BERLIN	Abschlußdatum der Recherche 10-05-1990	Prüfer KYRIAKAKOU G	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		